

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-248717

(43)Date of publication of application : 03.09.2002

(51)Int.Cl.

B32B 27/28
B32B 27/18
C08K 5/08
C08L 29/04

(21)Application number : 2001-299898

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE

(22)Date of filing : 28.09.2001

(72)Inventor : INOUE KAORU
MORIYAMA TAKAMASA

(30)Priority

Priority number : 2000388042 Priority date : 21.12.2000 Priority country : JP

(54) LAMINATED STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated structure which is excellent in appearance and oxygen barrier property, and in addition, is excellent in molding stability, inter-layer bonding property, pinhole resistance, and delamination resistance or the like.

SOLUTION: This laminated structure contains at least one layer of a resin composition. In this case, the resin composition contains an ethylene-vinyl acetate copolymer saponified substance (A) and a substituted 9,10-antrakinon (B). The substituted 9,10-antrakinon (B) has a substitutional group on at least one of the second position, the third position, the sixth position and the seventh position.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-248717
(P2002-248717A)

(43) 公開日 平成14年9月3日(2002.9.3)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	7-73-1 (参考)
B 3 2 B 27/28	1 0 2	B 3 2 B 27/28	1 0 2 4 F 1 0 0
27/18		27/18	G 4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/08		C 0 8 K 5/08	
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04	S

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-299998(P2001-299998)	(71) 出願人	000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅田スカイビル タワーイースト
(22) 出願日	平成13年9月28日(2001.9.28)	(72) 発明者	井上 馨 大阪府茨木市富山2丁目13番1号 日本合 成化学工業株式会社中央研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-388042(P2000-388042)	(72) 発明者	守山 隆雅 大阪府茨木市富山2丁目13番1号 日本合 成化学工業株式会社中央研究所内
(32) 優先日	平成12年12月21日(2000.12.21)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層構造体

(57) 【要約】

【課題】 外観性や酸素バリア性に優れ、更には、成形安定性、層間接着性、耐ピンホール性、耐デラミ性等に優れた積層構造体を提供すること。

【解決手段】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物(A)および2,3,6,7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9,10-アントラキノン(B)を含有する樹脂組成物の層を少なくとも1層含んでなる。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）および2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）を含有する樹脂組成物の層を少なくとも1層含むことを特徴とする積層構造体。

【請求項2】 2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）の融点が30〜200℃で、かつ気化ピーク温度が250℃以上であることを特徴とする請求項1記載の積層構造体。

【請求項3】 2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）が、2-ヒープチルアントラキノンであることを特徴とする請求項1または2記載の積層構造体。

【請求項4】 樹脂組成物中の2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）の含有量が、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）に対して、5〜10重量%であることを特徴とする請求項1〜3いずれか記載の積層構造体。

【請求項5】 樹脂組成物の層を中間層とし、外層の少なくとも1層がポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂から選ばれる樹脂の層であることを特徴とする請求項1〜4いずれか記載の積層構造体。

【請求項6】 外層がいずれもポリエステル系樹脂の層であることを特徴とする請求項5記載の積層構造体。

【請求項7】 ボトル形状を有することを特徴とする請求項6記載の積層構造体。

【請求項8】 外層がいずれもポリオレフィン系樹脂の層であることを特徴とする請求項5記載の積層構造体。

【請求項9】 溶融状態のエチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（A）に2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン（B）を配合してなる樹脂組成物を用いることを特徴とする請求項1〜8いずれか記載の積層構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物（以下、EVOHと略記する）組成物の層を有する積層構造体に関し、更に詳しくは、酸素バリア性、成形安定性に優れ、更には耐ピンホール性、電断絶性、耐デラミ性（デラミとは衝撃等により層間剥離を起こした部分に異常部に見える現象）等にも優れた積層構造体に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、EVOHは、ガスバリア性、透明性、溶融成形性等に優れた樹脂であり、食品用包装材料として用いられた時には、機械的に酸素を遮断して食品の劣化を抑制できることが知られている。そして、最近

では、食品の安全性を高めるために更なる酸素バリア性が求められており、また、これまでは金属缶やガラス瓶で保存されてきた酸素に非常に敏感な食品についても、使い易さからプラスチック容器に置き換える傾向があり、この場合にも、より高い酸素バリア性が要求されている。

【0003】 また、一方で、外部からの酸素だけでなく、食品を包装した際の包装体中に残存する酸素についても食品を劣化させる可能性があり、該酸素を除去することも望まれるようになってきた。このような背景から、物理的に外部からの酸素を遮断するだけでなく、内部の酸素が吸収できる樹脂組成物の検討もなされている。

【0004】 たとえば、特開平8-238726号公報には、物理的酸素遮断層と化学的酸素吸収層の少なくとも2層を有し、化学的酸素吸収層がアルミニウムを主体とする合金を含有している積層体が記載され、特開平11-151783号公報には、中間層として、酸素バリア性層と酸素吸収性層を用いて、該酸素吸収性層に熱可塑性樹脂、還元鉄及びハロゲン化金属の組成物を採用した積層体が記載され、特表平8-504851号公報には、アントラキノン系化合物とポリマーが含まれる組成物を中間層とした積層体が記載され、特表平11-504666号公報には、アントラキノン系化合物を酸素不透過性の区画やマイクロカプセル内に入れた酸素捕獲材料が記載され、特開平3-197566号公報には、EVOHに多価フェノール及び電子供与性物質を添加した組成物を中間層とする積層構造体が記載され、特表平8-502202号公報には、不飽和炭化水素結合を有するポリマーにコバルト触媒及び光開始剤を含有させた組成物を用いた積層構造体が記載され、更に米国特許第6037022号公報には、EVOHに炭酸鉄を含有させた組成物を有する積層体を用いた食品容器が記載され、また、特開平2-298579号公報には、EVOHに還元鉄を含有させた組成物を用いた積層体が記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】 しかしながら、本発明者が上記各公報に記載の開示技術について詳細に検討した結果、特開平8-238726号公報及び特開平11-151783号公報の開示の方法では、酸素バリア層と酸素吸収層を別々に設ける必要があり、これらの層を有する積層構造体を得るには、高価な加工機と高い技術力が必要となり実用的ではなく、また、特表平8-504851号公報や特表平11-504666号公報には、酸素吸収剤としてアントラキノン系化合物とポリマーの組成物を中間層とする積層構造体が記載されているが、かかる中間層は該組成物を溶剤（酢酸エチル等）に溶かしてその後溶剤を除去して薄膜化しているため、ボトル等の容器への適用は困難で、更には積層構造体にし

たときの耐ピンホール性にも劣ることが判明した。

【0006】一方、特開平3-197566号公報に記載の方法では、酸素捕捉能を十分に発揮するためには水分が必要であり、熱可塑性樹脂がEVOH等の場合には、かかる水分によりEVOH本来の酸素バリア性が低下して、酸素捕捉効果と酸素バリア効果を同時に得ることが難しく、該公報に記載のように酸素捕捉効果は、高温時の酸素バリア性の低下を相対程度のものであり、更に電子供与性物質として用いられるアルカリ金属やアルカリ土類金属はEVOHの熱安定性を著しく低下させるため溶融成形用途には実用的でない。

【0007】更に、特表平8-502202号公報に記載の酸素除去組成物では、酸素除去時にポリマーの分解を伴うため分解臭発生の恐れがあり好ましくなく、米国特許第6037022号公報及び特開平2-298579号公報に記載の方法では、EVOHに鉄系の無機化合物を添加しているため、かかる無機化合物の添加によりEVOH層の柔軟性が低下して衝撃等によりピンホールが発生して酸素バリア性が大きく低下する恐れがある。

【0008】このような背景において、本発明は、酸素バリア性、成形安定性に優れ、更に、多層フィルム用途に供したときには耐ピンホール性、層間接着性に優れ、またボトル等の多層容器に供したときには耐デラミ性に優れた積層構造体を得ることを目的とするものである。

【0009】

【問題点を解決するための手段】そこで、本発明者等は上記の事情に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、EVOH(A)および2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン(B)を含有する樹脂組成物の層を少なくとも1層含む積層構造体が上記の目的に合致することを見出して本発明を完成するに至った。

【0010】また、本発明においては、該樹脂組成物として、溶融状態のEVOH(A)に2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン(B)を配合してなる樹脂組成物を用いるとき、本発明の作用効果が顕著に発揮されるものである。更に、本発明の積層構造体の具体的な層構成としては、樹脂組成物の層を中間層とし、外層の少なくとも1層がポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂から選ばれる樹脂の層であることが好ましく、特にボトルの場合は該内外層として、ポリエステル系樹脂の層を採用するとき、本発明の作用効果が顕著に発揮されるものである。

【0011】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。本発明に用いるEVOH(A)としては、特に限定されないが、エチレン含有量は5~50モル%（更には10~50モル%、特に20~50モル%、特に25

~50モル%）が好ましく、かかるエチレン含有量が5モル%未満では耐水性が不十分となり、逆に50モル%を超えるとガスバリア性が低下して好ましくない。

【0012】また、酢酸ビニル成分のケン化度は90モル%以上（更には95モル%以上、特に99モル%以上、特に99.5モル%以上）が好ましく、かかるケン化度が90モル%未満ではガスバリア性や耐熱性が不十分となって好ましくない。

【0013】更に、メルトフローレート(MFR)(210℃、荷重2160g)は、0.1~50g/10分（更には1~30g/10分、特に2~20g/10分、特に5~15g/10分）が好ましく、該MFRが0.1g/10分未満では、溶融成形時に樹脂圧が高くなって成形が困難となり、逆に50g/10分を超えると、得られる成形物の耐ピンホール性が低下して好ましくない。

【0014】上記のEVOH(A)は、本発明の目的を達成しない範囲で、共重合可能なエチレン性不飽和単体を共重合していてもよく、かかる単体としては、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、(無水)フタル酸、(無水)マレイン酸、(無水)イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいは炭素数1~18のモノまたはジアルキルエステル類、アクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、アクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のアクリルアミド類、メタクリルアミド、炭素数1~18のN-アルキルメタクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、2-メタクリルアミドプロパンスルホン酸あるいはその塩、メタクリルアミドプロピルジメチルアミンあるいはその酸塩あるいはその4級塩等のメタクリルアミド類、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類、アクリルニトリル、メタクリルニトリル等のシアニ化ビニル類、炭素数1~18のアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール、トリメチル(3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル)-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。又、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ウレタン化、アセタール化、シアノエチル化等、後変性されても差し支えない。また、EVOH(A)として、例えば特開昭60-144304号公報に記載の如きケイ素を含有したEVOHを用いることも可能である。但し、変成されたEV

OH中のビニルアルコール成分は50mol%を下回るものではない。

【0015】本発明に用いられる2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン(B) (以下、単にアントラキノン(B)と記すことがある)の該置換基としては、特に限定されず、例えば、アルキル基(ブチル基、1-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基等)、フェニル基、カルボキシ基、水酸基、クロル基、(アルキル)スルホン酸基、(アルキル)アミン基、アルコキシ基(エトキシ基、メトキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシエトキシ基等)などを挙げることができ、好適には、1-ブチル基、ヒドロキシエトキシ基、フェノキシ基を置換基とするアントラキノン(B)が用いられる。

【0016】上記のアントラキノン(B)の中でも、融点が30~200℃、気化ピーク温度が250℃以上のものが好ましく、かかる融点が30℃未満では、EVOH(A)に添加する際にワックス状となり均一に添加することが難しくなり、逆に200℃を超えるとEVOH中で分散不良を起こして局所的に存在することで異物となることがあり、また、酸素吸収能が低下する恐れがある。かかる融点の見たに好ましい下限は50℃で特に80℃であり、更に好ましい上限は180℃で特に160℃である。また、かかる気化ピーク温度が250℃未満では溶融成形時にアントラキノン(B)が気化するため、多層フィルムとした際に接着樹脂層との接着力が低下し、また、PETの多層ボトルとして使用した際には、PET層とのデラミが発生しやすくなり好ましくない。かかる気化ピーク温度は、見たには275℃以上が好ましく、該温度の上限は特に限定されない。かかる融点及び気化ピーク温度を満足するアントラキノン(B)としては、2-1-ブチル-9, 10-アントラキノンや2-フェノキシ-9, 10-アントラキノンを挙げることができ、好適に用いられる。尚、上記の気化ピーク温度とは、化合物が気化するとき起こる急激な吸熱ピーク時の温度を意味するもので、具体的には、差動型標準TG-DTAを用いて、30℃から350℃まで5℃/minで昇温したときの、吸熱ピークより求められるものである。たとえば、理化学社の「差動型標準TG-DTA TGA8120」等を用いて測定することができ

る。

【0017】本発明の積層構造体に用いられる樹脂組成物は、上記の如きEVOH(A)及びアントラキノン(B)を含有してなるもので、その含有(配合)割合については特に限定されないが、EVOH(A)に対してアントラキノン(B)を0.5~10重量%含有させることが好ましく、かかる含有量が0.5重量%未満では、酸素吸収能が低下するため酸素透過量が増加し、逆に10重量%を超えるとEVOHのガスバリア性が低下するためかこのときも酸素透過量が増加して好ましく

ない。かかる含有量の見たに好ましい下限は1重量%であり、更に好ましい上限は8重量%で特に6重量%である。

【0018】上記の樹脂組成物を製造するに当たっては、特に制限はないが、溶融状態のEVOH(A)にアントラキノン(B)を配合することが好ましく、工業的には、単軸或いは2軸の溶融押出機にEVOH(A)を供給して、溶融状態のEVOH(A)にアントラキノン(B)を配合し、押出機内で溶融混合して樹脂組成物とすることが好ましい。特に2軸押出機を用いる方が、EVOH(A)とアントラキノン(B)の混合性が良好となる点で好ましい。また、該樹脂組成物の押出機内での滞留時間は20秒以上、20分以内とすることが望まれる。

【0019】かくして本発明の積層構造体に用いられる樹脂組成物が得られるのであるが、かかる樹脂組成物には、本発明の目的を逸脱しない範囲において、上記のEVOH(A)及びアントラキノン(B)以外に、酸類(酢酸、ホウ酸、リン酸等)やそのアルカリ金属(ナトリウム、カリウム等)、アルカリ土類金属、遷移金属等の金属塩、飽和脂肪酸アミド(例えばステアリン酸アミド等)、不飽和脂肪酸アミド(例えばオレイン酸アミド等)、ビス脂肪酸アミド(例えばエチレンビスステアリン酸アミド等)、脂肪酸金属塩(マグネシウム塩、カルシウム塩、亜鉛塩を除く)、低分子量ポリオレフィン(例えば分子量500~10,000程度の低分子量ポリエチレン、又は低分子量ポリプロピレン等)などの滑剤、無機塩(例えばハイドロタルサイト等)、可塑剤(例えばエチレングリコール、グリセリン、ヘキサジオール等の脂肪族多価アルコールなど)、酸化防止剤、紫外線吸収剤、結晶核剤、着色剤、帯電防止剤、界面活性剤、乾燥剤、抗菌剤、アンチブロッキング剤(例えばタルク微粒子等)、スリッパ剤(例えば無定形シリカ等)、充填材(例えば無機フィラー等)、他樹脂(例えばポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族および脂肪族ポリケトン、脂肪族ポリアルコール等)等を配合しても良い。但し、その量は該組成物の重量を超えるものではない。また、他のEVOH(エチレン含有量、ケン化度、MFR等の異なるEVOH)等を配合しても良い。

【0020】本発明の積層構造体は、上記の樹脂組成物の層を一層含むもので、該積層構造体を製造するに当たっては、該樹脂組成物からなる層の片面又は両面に他の基材を積層すればよく、その積層方法としては、例えば該樹脂組成物からなるフィルムやシートに熱可塑性樹脂を溶融押出する方法、逆に熱可塑性樹脂等の基材に該樹脂

脂組成物を溶解押出する方法、該樹脂組成物と他の熱可塑性樹脂とを共押出する方法、更には該樹脂組成物からなるフィルムやシートと他の基材のフィルム、シートとを有機チタン化合物、イソシアネート化合物、ポリエステル系化合物、ポリウレタン化合物等の公知の接着剤を用いてドライラミネートする方法等が挙げられる。

【0021】上記の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン、アクリル系樹脂、ビニルエステル系樹脂、
10 ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、芳香族および脂肪族ポリケトン、脂肪族ポリアルコール等が挙げられ、好適にはポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂が用いられ、中でもボトル等の容器に適用する時には、ポリエステル系樹脂を用いることが好ましい。

【0022】かかるポリオレフィン系樹脂としては、具体的に直鎖状低密度ポリエチレン(LDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、中密度ポリエチレン(MDPE)、高
20 密度ポリエチレン(HDPE)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、アイオノマー、エチレン-プロピレン(ブロック又はランダム)共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体、ポリプロピレン、プロピレン- α -オレフィン(炭素数4~20の α -オレフィン)共重合体、ポリブテン、ポリペンテン、ポリメチル
30 ペンテン等のオレフィンの単独又は共重合体、或いはこれらのオレフィンの単独又は共重合体を不飽和カルボン酸又はそのエステルでグラフト変性したものやこれらのブレンド物などの広義のポリオレフィン系樹脂を挙げる
ことができる、なかでも、直鎖状低密度ポリエチレン(LDPE)、超低密度ポリエチレン(VLDPE)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)、アイオノマーが、得られる積層包
40 装材の耐屈曲疲労性、耐振動疲労性等に優れる点で好ましい。

【0023】特に、密度0.86~0.95 g/cm³の
40 エチレン- α -オレフィン共重合体からなる直鎖状低密度ポリエチレンが好ましく用いられ、密度が上記範囲より小さいときは、積層包装材の機械的諸物性が不足したり、ブロッキングが発生したりする。逆に、大きいときは、耐屈曲疲労性や耐振動疲労性等が不十分となることがあり好ましくない。尚、ここで言う密度とは、20℃においてJIS K6760によって測定される値であり、エチレン- α -オレフィンとは、エチレンとブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキ
50 セン-1、オクテン-1等の炭素数18以下の共重合物

である。これらの中でも炭素数が4~8のオレフィンを
用いたエチレン- α -オレフィン共重合体が好適に用いられる。

【0024】上記の直鎖状低密度ポリエチレンにおいては、更に、シングルサイト触媒の存在下に製造されたエチレン- α -オレフィン共重合体であることが、本発明の効果をより発現できうる点で好ましい。シングルサイト触媒とは、現行のチーグラー触媒やフィリップス触媒が活性点が不均一でマルチサイト触媒と呼ばれているの
10 に対し、活性点が均一(シングルサイト)である特徴を有する触媒のことであり、代表的なものとしてメタロセン系触媒等が挙げられる。具体的な商品名としては、「カーネル」(日本ポリケム社製)、「エボリュ」(三井化学社製)、「エグザクト」(エクソンケミカル社製)、「アフィニティー」(ダウケミカル社製)などが挙げられる。

【0025】かかるポリアミド系樹脂としては、具体的に、ポリカプラミド(ナイロン6)、ポリ- ω -アミノ
20 ヘプタン酸(ナイロン7)、ポリ- ω -アミノノナン酸(ナイロン9)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリラウリルラクタム(ナイロン12)、ポリエチレンジアミンアジバミド(ナイロン26)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンアジバミド(ナイロン66)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリオクタメチレンアジバミド(ナイロン86)、ポリデカメチレンアジバミド(ナイロン108)、カプロラクタム/ラウリルラク
30 タム共重合体(ナイロン6/12)、カプロラクタム/ ω -アミノノナン酸共重合体(ナイロン6/9)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバミド共重合体(ナイロン6/66)、ラウリルラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバミド共重合体(ナイロン12/66)、エチレンジアミンアジバミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバミド共重合体(ナイロン26/66)、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバミド共重合体(ナイロン66/610)、エチレンジアンモニウムアジバミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバミド/ヘキサメチレンジアンモニウムアジバミド共重合体(ナイロン6/66/610)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ヘキサメチレンイソフタルアミド/テレフタルアミド共重合体あるいはこれらのポリアミド系樹脂をメチレンベンジラミン、メタキシレンジアミン等の芳香族アミンで変性したものやメタキシレンジアンモニウムアジバミド等が挙げられ、本発明においては、
40 これらの1種または2種以上のブレンド物を用いることができる。

【0026】また、ポリアミド系樹脂の分子末端のカル

ボキシル基および/またはアミノ基が、アルキルモノカルボン酸、アルキルジカルボン酸、アルキルモノアミン、アルキルジアミン等で調整(変性)されたものを用いることもできる。

【0027】かかるポリエステル系樹脂としては、具体的に、芳香族ジカルボン酸またはこれらのアルキルエステルとグリコールを主成分とする縮合重合体が挙げられ、代表的にはエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするものが好ましい。さらに、加工性、強度等を大幅に損なわない範囲で共重合成分を含有させることも可能で、そのような共重合成分として、酸成分としては、イソフタル酸、ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、シクロヘキサジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環族ジカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカブロン酸等のオキシ酸およびこれらのエステル形成性誘導体の他、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができる。

【0028】また、グリコール成分としては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキシサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコールの他、グリセリン、1,3-プロパンジオール、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。

【0029】エチレンテレフタレート単位の含有量は、75~100モル%、好ましくは85~100モル%程度である。また、好ましい固有粘度(フェノールとテトラクロロエタンの50重量%/50重量%の混合溶剤中、温度30℃にて測定)は、0.5~1.3dl/g(更には0.65~1.2dl/g)である。

【0030】次に、代表的には、エチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするものが挙げられる。上記と同様の共重合成分を含有させることも可能であり、エチレンテレフタレートの含有量は、75~100モル%、好ましくは85~98モル%程度である。また、好ましい固有粘度は0.4~1.2dl/g(更には0.55~1.0dl/g)である。

【0031】また、上記エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂とエチレンテレフタレート系樹脂をブレンドして使用することも、ガスバリア性や紫外線遮断性、溶融成形性が向上する点で好ましく、その場合のブ

レンド比率は、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂が5~90重量%、更には15~85重量%であり、エチレンテレフタレート系ポリエステル樹脂が95~100重量%、更には85~15重量%である。更に、諸特性を大幅に損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂や添加剤を配合することも可能で、熱可塑性樹脂としては、MXD-6ナイロン、ポリカーボネート、ポリアリレート、液晶ポリマー等が挙げられる。

【0032】また、上記の樹脂組成物から一旦フィルムやシート等の成形物を得、これに他の基材を押出コートしたり、他の基材のフィルム、シート等を接着剤を用いてラミネートする場合、本発明の目的を逸脱しない範囲において、上記の熱可塑性樹脂以外に任意の基材(紙、金属箔、無延伸、一軸又は二軸延伸プラスチックフィルム又はシート及びその無機物蒸着体、織布、不織布、金属綿状、木質等)も使用することは可能である。

【0033】本発明の積層構造体の層構成としては、樹脂組成物からなる層をa(a₁, a₂, ...)、他の基材、例えば熱可塑性樹脂層をb(b₁, b₂, ...)とするとき、フィルム、シート、ボトル状であれば、a/bの二層構造のみならず、b/a/b、a/b/a、a₁/a₂/b、a/b₁/b₂、b₂/b₁/a/b₁/b₂、b₁/b₂/a/b₁/b₂、a₁/b₁/a₂/b₂等任意の組み合わせが可能で、特にb/a/bまたはb₂/b₁/a/b₁/b₂の層構成が好ましい。また、フィラメント状ではa、bがバイメタル型、芯(a)-鞘(b)型、芯(b)-鞘(a)型、或いは偏芯鞘型等任意の組み合わせが可能である。

【0034】尚、上記の層構成において、それぞれの層間には、必要に応じて接着性樹脂層を設けることができ、かかる接着性樹脂としては、種々のものを使用することができ、bの樹脂の種類によって異なり一概に言えないが、不飽和カルボン酸又はその無水物をオレフィン系重合体(上述の広義のポリオレフィン系樹脂)に付加反応やグラフト反応等により化学的に結合させて得られるカルボキシ基を含有する変性オレフィン系重合体を挙げることができ、具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリエチレン、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-プロピレン(ブロック又はランダム)共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。このときの、オレフィン系重合体に含有される不飽和カルボン酸又はその無水物の量は、0.001~3重量%が好ましく、更に好ましくは0.01~1重量%、特に好ましくは0.03~0.5重量%である。該変性物中の変性量が少ないと、接着性が不十分となることがあり、逆に多いと架橋反応を起こし、成形性が悪くなることがあり好ましくない。

またこれらの接着性樹脂には、該樹脂組成物や他のEVOH、ポリイソブチレン、エチレン-プロピレンゴム等のゴム・エラストマー成分、更にはb層の樹脂等をブレンドすることも可能である。特に、接着性樹脂の母体のポリオレフィン系樹脂と異なるポリオレフィン系樹脂をブレンドすることにより、接着性が向上することがあり有用である。

【0035】上記の積層構造体の最も好ましい積層構造体の具体的な形態としては、ボトルの場合には、内外層にポリエステル樹脂を配したポリエステル樹脂層/樹脂組成物の層/ポリエステル樹脂層やポリエステル樹脂層/樹脂組成物の層/ポリエステル樹脂層/樹脂組成物の層/ポリエステル樹脂層等が、フィルムの場合には、ポリエチレン樹脂層/接着性樹脂層/樹脂組成物の層/接着性樹脂層/ポリエチレン樹脂層、ポリエチレン樹脂層/接着性樹脂層/ポリアミド系樹脂層/樹脂組成物の層/接着性樹脂層/ポリエチレン樹脂層、ポリアミド系樹脂層/樹脂組成物の層/ポリアミド系樹脂層、ポリエチレン樹脂層/接着性樹脂層/ポリアミド系樹脂層/樹脂組成物の層/ポリアミド系樹脂層等がそれぞれ挙げられ

る。

【0036】積層構造体の各層の厚みは、層構成、bの種類、用途や容器形態、要求される物性などにより一概に言えないが、通常は、a層は5〜500 μ m（更には10〜200 μ m）、b層は5〜5000 μ m（更には30〜1000 μ m）、接着性樹脂層は5〜400 μ m（更には10〜150 μ m）程度の範囲から選択される。a層が5 μ m未満ではガスバリア性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に500 μ mを超えると耐屈曲疲労性が劣り、かつ経済的でなく好ましくなく、またb層が5 μ m未満では剛性が不足し、逆に5000 μ mを超えると耐屈曲疲労性が劣り、かつ重量が大きくなり好ましくなく、接着性樹脂層が5 μ m未満では層間接着性が不足し、またその厚み制御が不安定となり、逆に400 μ mを超えると重量が大きくなり、かつ経済的でなく好ましくない。また、本発明の積層構造体の各層には、成形加工性や諸物性の向上のために、前述の各種添加剤や改質剤、充填材、他樹脂等を本発明の効果を阻害しない範囲で添加することもできる。

【0037】該積層構造体は、そのまま各種形状のものに使用されるが、更に該積層構造体の物性を改善するためには延伸処理を施すことも好ましく、かかる延伸については、一軸延伸、二軸延伸のいずれであってもよく、できるだけ高倍率の延伸を行ったほうが物性的に良好で、延伸時にピンホールやクラック、延伸ムラ、デラミ等の生じない延伸フィルムや延伸シート、延伸容器、延伸ボトル等の成形物が得られる。

【0038】延伸方法としては、ロール延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法、延伸ブロー法等の他、深絞り成形、真空圧空成形等のうち延伸倍率の高いものも

採用できる。二軸延伸の場合は同時二軸延伸方式、逐次二軸延伸方式のいずれの方式も採用できる。延伸温度は60〜170℃、好ましくは80〜160℃程度の範囲から選ばれる。

【0039】延伸が終了した後、次いで熱固定を行うことも好ましい。熱固定は周知の手段で実施可能であり、上記延伸フィルムを緊張状態を保ちながら80〜170℃、好ましくは100〜160℃で2〜600秒間程度熱処理を行う。例えば、多層シートや多層フィルムからカップやトレイ状の多層容器を得る場合は、絞り成形法が採用され、具体的には真空成形法、圧空成形法、真空圧空成形法、プラグアシスト式真空圧空成形法等が挙げられる。

【0040】更に多層バリソン（ブロー前の中空管状の予備成形物）からチューブやボトル状の多層容器を得る場合はブロー成形法が採用され、具体的には押出ブロー成形法（双頭式、金型移動式、バリソンシフト式、ロータリー式、アキュムレーター式、水平バリソン式等）、コールドバリソン式ブロー成形法、射出ブロー成形法、二軸延伸ブロー成形法（押出式コールドバリソン二軸延伸ブロー成形法、射出式コールドバリソン二軸延伸ブロー成形法、射出成形インライン式二軸延伸ブロー成形法等）などが挙げられる。また、多層容器を製造するときには、共射出成形機等を用いて、直接多層容器を得ることもできる。

【0041】かくして得られた積層構造体の形状としては任意のものであってよく、フィルム、シート、チューブ、ボトル、パイプ、フィラメント、異型断面押出物等が例示される。又、得られる積層構造体は必要に応じ、熱処理、冷却処理、圧延処理、印刷処理、ドライラミネート処理、溶液又は溶融コート処理、製袋加工、深絞り加工、箱加工、チューブ加工、スプリット加工等を行うことができる。

【0042】上記の如く得られたカップ、トレイ、チューブ、ボトル等からなる容器や延伸フィルムからなる袋や蓋材は一般的な食品の他、マヨネーズ、ドレッシング等の調味料、味噌等の発酵食品、サラダ油等の油脂食品、ジュース、炭酸飲料、ビール、ワイン等の飲料、化粧品、医薬品、洗剤、香粧品、工業薬品、農薬、燃料などの各種の容器として有用であるが、本発明の積層構造体は、特に液状食品（飲料品を含む）等の容器に有用である。また、本発明の積層構造体は、ボイル処理やレトルト処理用の包装体にも好適に利用することができる。

【0043】かくして、ガス（酸素）バリア性、成形安定性に優れ、更には耐デラミ性や耐ピンホール性に優れた本発明の積層構造体を得られるのであるが、かかる積層構造体の酸素バリア性、特に酸素透過能を十分に発揮させる為には、積層構造体中の樹脂組成物に紫外線（UV）又は電子線（EB）を照射させる必要がある。装置のコストやランニングコストと点から、UV照射を採用

することが好ましい。かかるUV照射の方法としては特に限定されるものではないが、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプ等をUVの発生源として、UVを該積層構造体に照射すればよい。尚、該樹脂組成物の層が表面に配されていないときは、表面層に透明性の高い層を設けたりして、UVが通過して該樹脂組成物の層に達するように配慮することは言うまでもない。UVの照射量は、該樹脂組成物中の(B)成分の量や積層構造体の用途等により一概に言えないが、200~5000mJ/cm²（更には500~5000mJ/cm²）程度UV照射を行えばよい。

【0044】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中「部」、「%」とあるのは特に断りのない限り重量基準を示す。

【0045】実施例1

EVOH(A)〔エチレン含有量32モル%、ケン化度99.5モル%、MFR12g/10分〕を2軸押出機（30mmφ、L/D=42、熔融温度210℃）に供給して熔融状態とし、ホッパーからL/D=10分先にあるサイドフィード口より、2-エチルチル-9、10-アントラキノン(B)〔融点104℃、気化ピーク温度284℃〕をEVOH(A)に対して添加量が5%となるように供給して熔融混合を行って、ストランド状に押し出された樹脂を水槽で冷却した後、ペレタイザーで切断して、樹脂組成物のペレットを得た。得られた樹脂組成物（ペレット）を用いて、下記の要領で、本発明の積層構造体（多層フィルム及び多層ボトル）を製造して、その評価を行った。

【0046】〔積層構造体-多層フィルム-の製造〕次に、得られた樹脂組成物（ペレット）を、ゼリヤチン

*○・・・0~1個

△・・・2~5個

×・・・6個以上

【0048】（成形安定性）上記の多層フィルムの製造をはじめ、10時間後の押出機のトルクを10分間調べて、その時の平均値、最大値及び最小値から下記のように変動幅（%）を算出して以下のように評価した。

変動幅（%）=〔（最大値-平均値）+（平均値-最小値）〕×0.5/平均値×100

10 ○・・・5%未満

△・・・5%~±10%未満

×・・・10%以上

【0049】（層間接着性）多層フィルムをMD方向に1cm、TD方向に10cmの長方形に切断し、23℃、60%RH雰囲気中で、接着性樹脂層と樹脂組成物の層の剥離強度（g/cm）をTピール法（100mm/minの引張速度）で測定した。

【0050】（耐ピンホール性）ゲルボフレックススターで500回の屈曲を行った後の多層フィルムの酸素透過度測定〔MOCON社製「OXTRAN2/20」を用い、等圧法（MOCON法）により、20℃、80%RHの条件下で測定〕を行い、屈曲を行なう前の酸素透過度の測定値に対する比率（屈曲後の酸素透過度/屈曲前の酸素透過度）を算出して、以下のように評価した。

○・・・1.2未満

△・・・1.2~2.0未満

×・・・2.0以上

30 【0051】（酸素バリア性）1000mJ/cm²のエネルギー量のUV照射された多層フィルムの、20℃、80%RHにおける酸素透過量を上記の方法に準じて測定し、その酸素透過量が1mlあたり10cc以下

F

@PJL SET RESOLUTION=600

@PJL ENTER LANGUAGE=PCL

樹脂組成物可塑化温度	: 230~235℃
ホットランナーブロック温度	: 270℃
金型冷却温度	: 10℃
熱可塑性ポリエステル系樹脂射出圧力	: 3.43MPa
樹脂組成物射出圧力	: 3.43MPa
多層バリソン加熱温度	: 160℃
多層バリソン加熱時間	: 5秒
ブロー空気圧力	: 0.98MPa

得られた多層ボトルのボトル胴部の層厚み構成は、〔内側〕熱可塑性ポリエステル系樹脂/樹脂組成物/熱可塑性ポリエステル系樹脂〔外側〕=140/25/155 (μm)であった。得られた多層ボトルの外観性、層間接着性、耐ピンホール性、酸素吸収能発現性、酸素バリア性の評価を以下の要領で行った。

【0054】〔外観性〕得られた多層ボトルを目視観察して、以下の通り評価した。

○・・・全体の均一にブローされている
△・・・胴部は均一にブローされているが、首部に厚みの不均一な部分が認められる

×・・・胴部にも厚みの不均一な部分が認められ、全体に不均一にブローされている

【0055】〔耐デラミ性〕10個の多層ボトルに500ccの水を入れ、ふたをして、1mの高さから底部を下にして垂直に繰り返し落下させたとき、5個以上のボトルにデラミが発生する落下回数を調べて、以下のよう

に評価した。

○・・・20回以上

△・・・5~19回

×・・・4回以下

【0056】〔酸素バリア性〕2000mJ/cm²のエネルギー量のUV照射された多層ボトルを20℃において、多層ボトルの外側を65%RH、100%酸素とし、内側を90%RHとした状態で、MOCON社製「OXTRAN2/20」を用いて等圧法(MOCON法)により、酸素透過量を測定し、その積算酸素透過量がボトルあたり0.1ccを越えるまでの日数を調べ

ラキノン(B)に変えて、2-メチル-9,10-アントラキノン(B)をEVOH(A)に対して添加量が5%となるように供給した以外は同様に行って樹脂組成物(ペレット)を得て、同様に評価を行った。

【0060】実施例5

実施例1において、2-tert-ブチル-9,10-アントラキノン(B)に変えて、2-フェノキシ-9,10-アントラキノン(B)をEVOH(A)に対して添加量が5%となるように供給した以外は同様に行って樹脂組成物(ペレット)を得て、同様に評価を行った。

【0061】実施例6

実施例1において、EVOH(A)として、エチレン含有量44モル%、ケン化度99.8モル%、MFR12g/10分のEVOHを用いた以外は同様に行って樹脂組成物(ペレット)を得て、同様に評価を行った。

【0062】比較例1

実施例1において、2-tert-ブチル-9,10-アントラキノン(B)を添加しなかった以外は同様に行って樹脂組成物(ペレット)を得て、同様に評価を行った。なお、評価のためのUV照射は行わなかった。

【0063】比較例2

エチルセルロースを酢酸エチルに10%となるように溶解させ、さらに2-tert-ブチル-9,10-アントラキノン(B)をエチルセルロースに対して5%となるように加えて溶液として、該溶液をポリエチレンフィルム(厚み40μm)にコーティングして20μm厚みの層を作製して、この上からポリエチレンフィルム(厚み40μm)をラミネートして多層フィルムを得た。得られた多層フィルムについて、実施例1と同様に評価を行

SET ECONOMODE=OFF

@PJL SET OUTBIN=UPPER

@PJL SET FINISH=NONE

@PJL SET PAGEPROTECT=AUTO

@PJL SET PAPER=LETTER

@PJL SET HOLD=OFF

@PJL SET RESOLUTION=600

@PJL ENTER LANGUAGE=PCL

【0066】

【表1：多層フィルム】

	外観性	成形安定性	層間接着性 (g/cm)	耐ピンホール性	酸素バリア性
実施例1	○	○	220	○	10日
" 2	○	○	240	△	5日
" 3	○	△	120	○	7日
" 4	○	△	90	○	5日
" 5	○	○	240	○	10日
" 6	○	○	230	○	7日
比較例1	○	○	240	△	2日
" 2	○	-	10	△	6日
" 3	○	×	350	*	1日
" 4	×	△	60	×	14日

注) 発現性は酸素吸収発現性である。

*屈曲後の酸素透過度が大きく、測定可能上限を超えたため評価不可

【0067】

【表2：多層ボトル】

	外観性	耐デラミ性	酸素バリア性
実施例1	△	○	20日
" 2	○	△	10日
" 3	○	△	14日
" 4	○	△	10日
" 5	○	○	20日
" 6	○	○	15日
比較例1	△	△	5日
" 2	-	-	-
" 3	○	×	1日
" 4	×	×	20日

【0068】

30*め、外観性、酸素バリア性に優れ、更には、かかる積層

【発明の効果】本発明の積層構造体は、EVOH(A)および2, 3, 6, 7位の少なくとも一つに置換基を有する置換9, 10-アントラキノン(B)を含有する樹脂組成物の層を少なくとも1層含む積層構造体である。

構造体が多層フィルムであるときには、成形安定性、耐ピンホール性、層間接着性等に優れ、また多層容器であるときには耐デラミ性に優れた特徴を有するもので、食品等の包装用途に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F10G AH02A AK03B AK03C AK41B
AK41C AK46B AK46C AK69A
BA02 BA03 CA09A DA01
GB15 GB16 GB23 JD03
4J002 BE031 EC056 GF00 GG01
GG02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.